

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
11 DE 2102980 C2

51 Int. Cl. 3:  
C 22 C 1/04  
C 22 C 5/04

DE 2102980 C2

21 Aktenz. ichen: P 21 02 980.1-24  
22 Anmeldetag: 22. 1. 71  
43 Offenlegungstag: 29. 7. 71  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 5. 7. 84

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33 31

23.01.70 GB 3425-70

73 Patentinhaber:

Johnson, Matthey & Co., Ltd., London, GB

74 Vertreter:

Bartels, H.; Held, M., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw.,  
7000 Stuttgart

72 Erfinder:

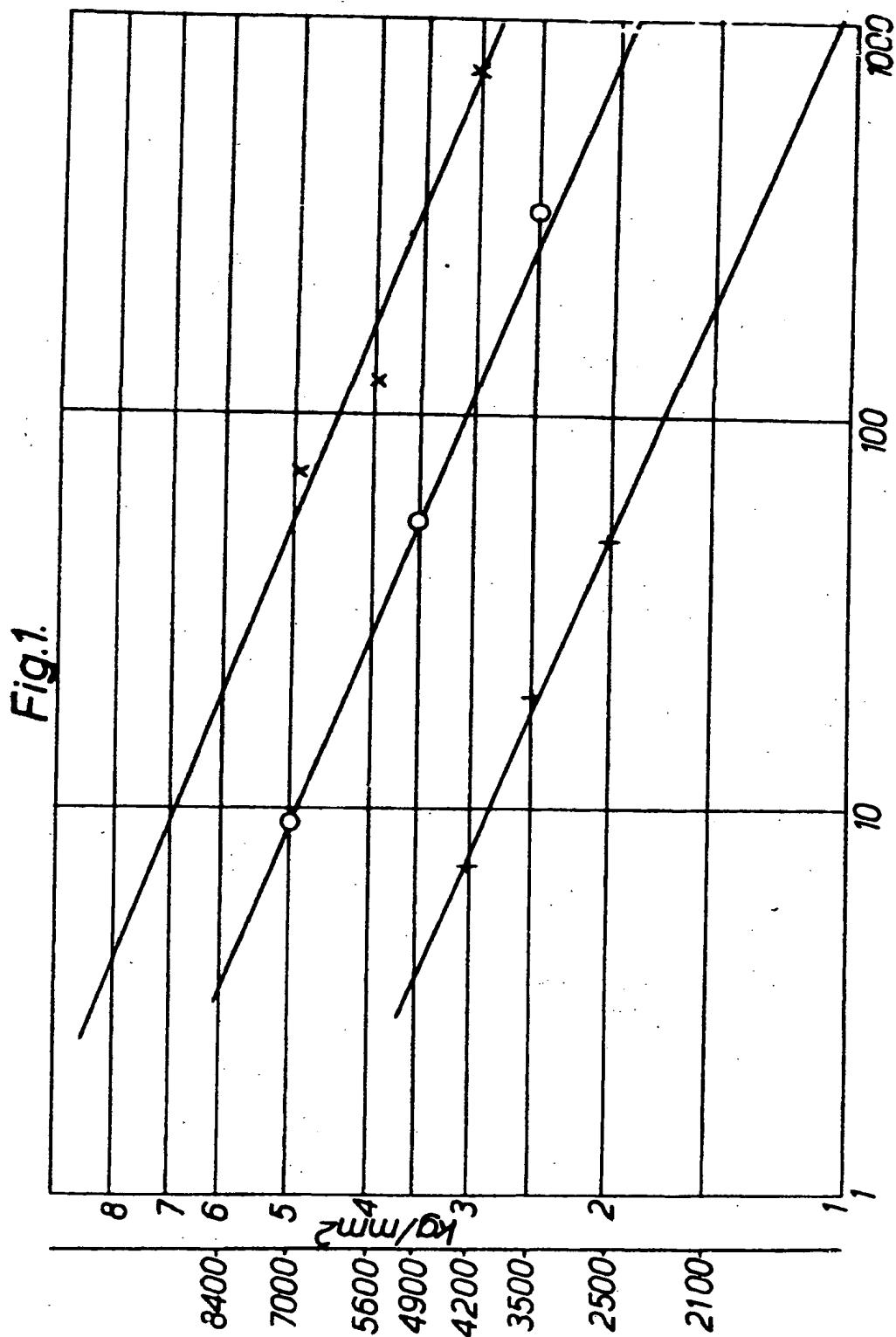
Selman, Gordon Leslie; Darling, Alan Sidney,  
London, GB

56 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

Journal of Metals (März 1950), S. 600,601;  
Materials Engineering (April 1967), S. 98-103;  
H. Schreiner Pulvermetallurgie elektrischer  
Kontakte, 1964, S. 166-171;  
Kieffer/Hotop, Pulvermetallurgie und Sinterwerk-  
stoffe, 1943, S. 49;  
D. Altenpohl, Aluminium und Aluminiumlegierungen,  
1965, S. 820,821,827,831;  
F. Eisenkolb, Die neuere Entwicklung der Pulver-  
metallurgie, 1955, 156-160;  
R.P. Elliot, Constitution of Binary Alloys, 1<sup>st</sup> Suppl.,  
1965, S. 753-755;

54 Verfahren zur Herstellung eines dispersionsgehärteten Legierungspulvers

DE 2102980 C2



21 02 980

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines dispersionsgehärteten Legierungspulvers aus der Gruppe der Platinmetalle, Gold und Silber, bei dem ein Metall oder eine Legierung mit einer vergleichsweise kleinen Menge eines Elementes legiert wird, das eine beständige hochtemperatursfeste Verbindung zu bilden vermag, bei dem die erhaltene Legierung in Pulverteilchen überführt wird, die unter Erhitzen der Einwirkung eines Gases unterworfen werden, das innerhalb der Pulverteilchen die beständige hochtemperatursfeste Verbindung erzeugt, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverteilchen durch Kaltbearbeitung verformt werden, bevor sie der Einwirkung des Gases unterworfen und danach rekristallisiert werden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Grad der Kaltbearbeitung, dem die Pulverteilchen unterworfen werden, und die Menge eines oxidierbaren Elementes so eingestellt werden, daß beim anschließenden Erhitzen in den verformten Pulverteilchen die innere Oxidation und Rekristallisation gleichzeitig ablaufen.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverteilchen während der Kaltbearbeitung in einer Kugelmühle zu Schüppchen verformt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverteilchen während des Erhitzens auf eine poröse Scheibe innerhalb einer röhrenförmigen Anordnung gebracht werden, in deren unteres Ende ein konstanter Strom von sauerstoffhaltigem Gas eingeleitet wird.
- 20 5. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4 auf ein Legierungspulver mit einem Element, das ein hochtemperatursfestes Oxid zu bilden vermag, nämlich Beryllium, Magnesium, Aluminium, Silicium, Thorium, Uran, ein Metall der ersten Periode der Übergangsreihe, umfassend die Elemente Calcium bis Mangan, ein Metall der zweiten Periode der Übergangsreihe, umfassend die Elemente Strontium bis Niob, oder ein Metall der dritten Periode der Übergangsreihe, umfassend die Elemente Barium bis Tantal.
- 25 6. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4 auf ein Legierungspulver aus Platin oder einer Platinlegierung mit 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% Zirkonium.

30 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines dispersionsgehärteten Legierungspulvers aus der Gruppe der Platinmetalle, Gold und Silber, bei dem ein Metall oder eine Legierung mit einer vergleichsweise kleinen Menge eines Elementes legiert wird, das eine beständige hochtemperaturfeste Verbindung zu bilden vermag, bei dem die erhaltene Legierung in Pulverteilchen überführt wird, die unter Erhitzen der Einwirkung eines Gases unterworfen werden, das innerhalb der Pulverteilchen die beständige hochtemperaturfeste Verbindung erzeugt.

35 Die Dispersionshärtung von Metallen und Metall-Legierungen durch Innere Oxidation ist allgemein bekannt und wird in der Praxis in großem Umfang durchgeführt. Dabei verfährt man in der Regel in der Weise, daß man eine Legierung aus einem größeren Anteil des zu härtenden Metalls oder der zu härtenden Metall-Legierung und einem kleineren Anteil an einem oder mehreren Metallen, deren Oxide eine verhältnismäßig hohe freie Bildungsenergie aufweisen, herstellt und die Legierung dann einer Oxidationsbehandlung unterwirft. 40 Dadurch wird das Metall, das den kleineren Anteil der Legierung bildet in situ oxidiert, so daß innerhalb des Legierungskörpers Oxidpartikel erzeugt werden.

Legierungskörpers Oxidpartikel erzeugt werden. Eine bei der Durchführung dieser inneren Oxidation häufig auftretende Schwierigkeit besteht darin, daß die Form, die Größe und die Verteilung der gebildeten Oxidpartikel nicht derart ist, daß die maximale Härtungswirkung erzielt wird. Wird beispielsweise ein Barren aus einer Platin-Zirkonium-Legierung mit 45 1 Gew.-% Zirkonium an der Luft 120 Stunden lang auf 1400°C erwärmt, so ist festzustellen, daß die gebildeten Zirkoniumoxidpartikel verhältnismäßig grob sind und oft in Form von Agglomeraten in der Nähe der Oberfläche des Barrens und längs der Korngrenzen, von wo diese in den Barrenkörper von Punkten an oder in der Nähe der Oberfläche aus eindringen, konzentriert sind. Die Härtungswirkung dieser Oxidverteilung ist nicht sehr ausgeprägt, so daß die Oberflächenhärte des Barrens in typischer Weise nur 128 HV (HV = Einheit nach der 50 Vickershärte-Skala) im Vergleich zu 115 HV für die nicht-oxidierte Legierung von 37 HV für das reine Platin beträgt.

Aus der Literaturstelle F. Eisenkoltz, »Die neuere Entwicklung der Pulvermetallurgie«, VEB Verlag Technik, Berlin, 1955, Seiten 156 bis 160 ist es ferner bekannt, daß Fehlanordnungen im Gitteraufbau, die z. B. durch die Herstellungweise des Pulvers bedingt sein können, oder Spannungszustände durch Verformungseinflüsse den späteren Sintervorgang stark beeinflussen. Aus der Literaturstelle ergibt sich weiterhin, daß eine Kaltbearbeitung zu einer verbesserten Sinterung und Festigung führt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines dispersionsgehärteten Legierungspulvers aus der Gruppe der Platinmetalle, Gold und Silber anzugeben, bei dem die vorstehend geschilderten Schwierigkeiten nicht auftreten und das zu Verfahrensprodukten besonders hoher Härte führt.

60 Gelöst wird die gestellte Aufgabe dadurch, daß im Rahmen eines Verfahrens der eingangs geschilderten Art die Pulverteilchen durch Kaltbearbeitung verformt werden, bevor sie der Einwirkung des Gases unterworfen und danach rekristallisiert werden.

Erfindungsgemäß verfährt man somit in der Weise, daß man ein Metall oder eine Legierung des angegebenen Typs mit einer kleinen Menge eines Zusatzstoffes legiert, der in der Lage ist, eine beständige, hochtemperaturfeste Verbindung zu bilden, daß man die dabei erholtene Legierung in ein Pulver überführt, die Pulverteilchen durch Kaltbearbeitung verformt, die verformten Teilchen unter Anwendung von Wärme der Einwirkung eines Gases aussetzt, das in der Lage ist, innerhalb der Teilchen eine wärmebeständige Verbindung zu erzeugen, und daß man die so behandelten Teilchen verdichtet und sintert.

# 21 02 980

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die pulverförmige Legierung in einen Draht überführt, der in einer nichtflüchtigen Flüssigkeit, beispielsweise destilliertem Wasser, flammenversprühlt wird.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung handelt es sich bei der beständigen, hochtemperaturfesten Verbindung um ein Oxid, das durch Erhitzen des in den deformierten Teilchen enthaltenen Materials in Luft oder Sauerstoff bei einer verhältnismäßig tiefen Temperatur gebildet wird. Bei der dabei gebildeten hochtemperaturfesten Verbindung kann es sich um ein Oxid des Berylliums, Magnesiums, Aluminiums, Siliciums, Thoriums, Urans, eines Metalls der ersten Periode der Übergangssreihe mit den Elementen Calcium bis Mangan, eines Metalls der zweiten Periode der Übergangssreihe mit den Elementen Strontium bis Niob oder eines Metalls der dritten Periode der Übergangssreihe mit den Elementen Barium bis Tantal handeln.

Vorzugweise soll das Oxid eine hohe negative freie Bildungsenergie, insbesondere von mehr als 4187 KJoule/g aufweisen.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden die Pulverteilchen in einer Kugelmühle zu Schüppchen (Blättchen) verformt.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird der Grad der Kaltbearbeitung, dem die Teilchen ausgesetzt werden, und die Menge des oxidierbaren Zusatzstoffes innerhalb der Legierung so eingestellt, daß bei nachfolgendem Erhitzen bei einer zweckmäßig niedrigen Temperatur in Luft oder Sauerstoff in den verformten Teilchen die Innere Oxidation und Rekristallisation gleichzeitig ablaufen.

Im folgenden soll beispielsweise die erfindungsgemäße Herstellung von dispersionsgehärtetem Platin unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher beschrieben werden. In den Zeichnungen sind dargestellt:

Fig. 1 eine graphische Darstellung der Spannungs-Bruch-Eigenschaften eines Drahtes, der aus erfindungsgemäß dispersionsgehärtetem Platin hergestellt wurde;

Fig. 2 eine graphische Darstellung der Kalthärtungseigenschaften von erfindungsgemäß dispersionsgehärtetem Platin;

Fig. 3 eine weitere graphische Darstellung, welche den Verlauf der Oxidation verschiedener Legierungen während der Herstellung angibt; und

Fig. 4 eine graphische Darstellung von Spannungsbruch-Werten einer dispersionsgehärteten Platinlegierung mit 10% Rhodium.

Durch Vakuumschmelzen und Gießen wurde ein etwa 1 Gew.-% Zirkonium enthaltender Platinbarren hergestellt. Dieser Barren wurde kalt ausgewalzt und zu einem Draht mit einem Durchmesser von 1,5 mm ausgezogen, der dann in eine Sauerstoff/Acetylen-Spritzpistole eingeführt wurde. Als Trägergas für das Sprühverfahren wurde Preßluft verwendet und das zerstäubte Metall wurde gegen die etwa 91,4 cm von der Spritzpistole entfernte Oberfläche eines Bades von destilliertem Wasser gerichtet. Bei diesem Verfahren erhielt man kugelförmige Pulverpartikel mit einem Durchmesser innerhalb des Bereiches von 10 bis 200 µm. Bei einem Luftdruck von  $4,14 \cdot 10^5$  N/m<sup>2</sup> und einer Drahtzuführungsgeschwindigkeit von 107 cm pro Minute fielen etwa 40 Gew.-% der Teilchen in den Größenbereich von 75 – 125 µm. Der Gasgehalt und Röntgenbeugungsmessungen ergaben, daß etwa 15% des gesamten Zirkoniumgehaltes der Legierung während des Sprühverfahrens oxidiert worden waren, während der Rest durch das Platin in fester Lösung gehalten wurde.

Ein 1410 g wiegender Ansatz des wie vorstehend beschrieben hergestellten Pulvers wurde 12 Stunden lang in einer mit Polypropylen ausgekleideten Kugelmühle mit einer Bohrung von 27,94 cm, die Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 1,27 cm enthielt, trocken gemahlen. Durch diese Behandlung wurde das Pulver in Schüppchen einer Dicke von 3 bis 6 µm umgewandelt. Die in die Schüppchen eingearbeitete geringe Menge an Polypropylen wurde durch zweistufige Oxidation bei 200°C in einem Sauerstoffstrom entfernt.

Das Material in Schüppchenform wurde dann Innenoxidiert, indem man es in offene Siliciumdioxidschalen brachte und 100 Stunden lang an der Luft auf 700°C erhitzte. Gleichzeitig wurde eine 50 g-Probe des nicht gemahlenen Pulvers, das im wesentlichen aus kugelförmigen Teilchen bestand, Innenoxidiert, indem man es genau der gleichen Oxidationsbehandlung unterwarf. Die anschließende Untersuchung der beiden Proben zeigte, daß der Sauerstoffgesamtgehalt des Materials in Schüppchenform 0,33 Gew.-% betrug, während derjenige des nicht gemahlenen Pulvers nur 0,25 Gew.-% betrug.

Außerdem unterschied sich die Art der Oxidteilchen innerhalb der Schüppchen von derjenigen innerhalb der Teilchen des nicht gemahlenen Pulvers völlig. Die Oxidteilchen innerhalb der Schüppchen waren so fein, daß sie mit einem optischen Mikroskop nicht aufgelöst werden konnten, während diejenigen innerhalb der kugelförmigen Teilchen grob und sperrig waren und sich zum großen Teil in der Nähe der Oberfläche der Teilchen befanden, wo die Korngrenzen lagen.

Dann wurden Proben der Innenoxidierten Schüppchen und des innenoxidierten, nicht gemahlenen Pulvers durch Pressen in Stahlformen unter einem Druck von 126,5 N/mm<sup>2</sup> unter Bildung von Preßlingen einer Größe von 0,79 cm x 0,79 cm x 8,89 cm verdichtet, die dann in einem Vakuum von mehr als 0,000665 mbar 5 Stunden lang bei 1400°C gesintert wurden.

Der auf diese Weise gesinterte »Schüppchen«-Preßling blätterte etwas ab und wurde daher in seiner Stahlform, wie beschrieben, noch einmal gepreßt und erneut gesintert. Bei dieser Behandlung erhielt man einen Stab mit einer Dichte von etwa 80% des theoretischen Wertes, während die Dichte des aus dem gepreßten und gesinterten, nicht gemahlenen Pulver, das nicht abblätterte und nur einmal gesintert worden war, hergestellten Stabs nur 63% des theoretischen Wertes betrug.

Beide Stäbe wurden dann zwischen 1200 und 1300°C heiß geschmiedet. Während des Schmiedens wurde eine vollständige Verdichtung erzielt, wenn der Querschnitt der Barren um etwa 50% verringert wurde. Nach dem Schmieden wurden die Barren in Luft 30 Minuten lang bei 1400°C getempert und dann kalt ausgewalzt, kalt geschmiedet und zu Drähten mit einem Durchmesser von 1 mm ausgezogen.

Mit den wie oben beschrieben hergestellten Drähten wurden Spannungsbruch-Tests bei konstanter Belastung durchgeführt; dabei wurden die in der folgenden Tabelle I angegebenen Ergebnisse erhalten:

21 02 980

Tabelle I

Lebensdauer bei	Draht, hergestellt aus oxidierten Schüppchen aus Pt mit 1 Gew.-% Zr, die aus flammgespritztem Pulver erhalten wurden	Draht, hergestellt aus flammgespritztem Pt mit 1 Gew.-% Zr (keine Schüppchen)
19,3 N/mm <sup>2</sup> und 1400° C	1000 Stunden, kein Bruch	90 Stunden
24,1 N/mm <sup>2</sup> und 1400° C	1000 Stunden, kein Bruch	72 Stunden
29 N/mm <sup>2</sup> und 1400° C	-	11 Stunden
33,8 N/mm <sup>2</sup> und 1400° C	881	-

15 Die vorstehend wiedergegebenen Ergebnisse zeigen die außergewöhnlichen Verbesserungen, die erzielt werden, wenn man das Platinlegierungspulver vor der inneren Oxidation in Schüppchen überführt.

16 Es wurde festgestellt, daß die Härte von Platin, das mit Zirkoniumoxid erfindungsgemäß dispersionsgehärtet worden ist, geringer wird, wenn der Zirkoniumanteil abnimmt. Dennoch war die Härte des aus einer Legierung mit 0,8 Gew.-% Zirkonium hergestellten Materials nicht wesentlich schlechter als die eines aus einer 20 1 Gew.-% Zirkonium enthaltenden Legierung hergestellten Materials, wobei ein wesentlicher Anteil der Härte dieses Materials auch dann bestehen blieb, wenn der Zirkoniumgehalt des Ausgangsmaterials auf 0,23 Gew.-% verringert wurde.

25 Die vorstehenden Angaben werden durch die Fig. I und die in der folgenden Tabelle II angegebenen Ergebnisse erläutert, die aus der Fig. I abgeleitet wurden, in der die Zeit bis zum Bruch gegen die Spannungsbelastung von Spannungsbruch-Tests bei konstanter Belastung mit Drähten mit einem Durchmesser von 1 mm, die bei 1400° C in Luft einer Spannung ausgesetzt wurden, aufgetragen sind. In jedem Fall wurden die Drähte auf genau die gleiche Art und Weise wie der Draht aus der oben beschriebenen Legierung mit 1 Gew.-% Zirkonium aus innenoxidierten Schüppchen hergestellt, wobei diesmal jedoch die Mengenanteile an Zirkonium in der Ausgangslegierung 0,8, 0,23 bzw. 0,05 Gew.-% betragen.

Tabelle II

Zusammensetzung	100stündige Spannungs-Bruch-Festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1000stündige Spannungs-Bruch-Festigkeit N/mm <sup>2</sup>	10000stündige Spannungs-Bruch-Festigkeit N/mm <sup>2</sup>
0,80 Gew.-% Zr	67,2	43,3	26,5
0,50 Gew.-% Zr *)	57,9	36,5	23,4
0,23 Gew.-% Zr	46,7	29,3	18,6
0,05 Gew.-% Zr	27,2	16,9	10,3

45 \*) Die Versuche mit der Legierung dieser Zusammensetzung sind bis jetzt noch nicht beendet, die angegebenen Ergebnisse wurden durch Extrapolation einer Zusammensetzung gegen die aus anderen Ergebnissen zusammengestellte Spannungs-Bruch-Kurve abgeleitet.

Die Menge an in einer Platin-Zirkonium-Legierung vorhandenem Zirkonium kann zwischen 0,05 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 2 Gew.-%, liegen.

50 Die Verringerung des Zirkoniumgehaltes hat den Vorteil, daß die Duktilität des dispersionsgehärteten Materials zunimmt. Ein solches Material mit einem zweckmäßig niedrigen Zirkoniumgehalt eignet sich zur Herstellung von Platingefäßen und anderen Vorrichtungen, die außer der geforderten Hochtemperaturfestigkeit eine gute Beständigkeit gegenüber Deformation und eine gute Verträglichkeit für zufällige Mißhandlungen aufweisen.

55 Die Kalthärtungseigenschaften der erfindungsgemäß dispersionsgehärteten Platinproben sind in der Fig. 2 dargestellt. Diese graphische Darstellung beruht auf Tests, die mit einer Folie durchgeführt wurden, die durch Verdichten, Sintern und Walzen von innenoxidierten Schüppchen aus Platin-Zirkonium-Legierungen mit 0,8, 0,23 bzw. 0,05 Gew.-% Zirkonium hergestellt worden war. Die Folie wurde zur Erzielung einer vollständigen Verdichtung geschmiedet, getempert, stufenweise auf eine geringere Dicke ausgewalzt und dann wurden in geeigneten Stufen während des Auswalzens Härtmessungen vorgenommen.

60 Dabei wurde gefunden, daß dann, wenn eine kalt gehärtete Probe von erfindungsgemäß dispersionsgehärtetem Platin aus einer Platin-Zirkonium-Legierung mit 0,23 Gew.-% Zirkonium einige Minuten lang bei 1400° C getempert wird, sich in dieser eine beständige, rekristallisierte Mikrostruktur mit großen, langgestreckten Körnern entwickelt, die in hohem Maße so ausgerichtet sind, daß sie mit der ursprünglichen Bearbeitungsrichtung übereinstimmen. Diese Rekristallisationsstruktur verbessert offenbar die Hochtemperaturfestigkeit des Materials wie die Faserstruktur den Bruch auf Grund der Scherbeanspruchung an der Korngrenze und des Gleitens innerhalb der Probe verringert. Das hohe Aspektverhältnis der Körner verringert auch beträchtlich den Anteil der Korngrenzfläche, der einer Scherbeanspruchung oder einer Spannung unterworfen ist. Erfindungsgemäß herge-

21 02 980

stellte, dispersionsgehärtete Metalle und Metall-Legierungen können nach den Angaben in der GB-PS 11 34 492 noch weiter verbessert werden.

Bei einer genauen mikroskopischen Untersuchung konnte jedoch keine Rekristallisation festgestellt werden, wenn aus kalt gehärtetem, erfindungsgemäß dispersionsverfestigtem Platin aus einer Legierung mit 0,8% oder mehr Zirkonium hergestellte Proben sogar 5 Stunden lang bei 1700°C oder 100 Stunden lang bei 1500°C geglättet wurden. Obwohl nach dem Tempern kleine, in hohem Maße orientierte Körner festgestellt werden konnten, glich das allgemeine Aussehen der Mikrostruktur sehr demjenigen der kalt gehärteten Proben.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf die Herstellung von mit Zirkoniumoxid dispersionsgehärtetem Platin beschrieben, sie ist jedoch darauf nicht beschränkt.

Bestimmte physikalische Eigenschaften von erfindungsgemäß dispersionsgehärtetem Platin sind in den folgenden Tabellen angegeben:

Tabelle III

Mechanische Eigenschaften von flammgespritzten, gemahlenen und innenoxidierten Platin-Zirkonium-Pulvermaterialien

1. Vickershärte-HV5

Zusammensetzung	Härte HV5 getempert *)	kalt bearbeitet **)
0,80 Gew.-% Zirkonium	149	243
0,50 Gew.-% Zirkonium	110	194
0,23 Gew.-% Zirkonium	93	161
0,05 Gew.-% Zirkonium	74	138

\*) 30 Minuten lang bei 1400°C getempert

\*\*) Kalte Verringerung des Querschnitts um 97%.

2. Spezifische Zugfestigkeit und Duktilität bei 1400°C von vollständig getemperten Materialien

Zusammensetzung	Spezifische Zugfestigkeit N/mm <sup>2</sup>	Prozentuale Verringerung des Querschnitts (Fläche)
0,80 Gew.-% Zirkonium	71,0	55,0
0,23 Gew.-% Zirkonium	62,7	68,0
0,05 Gew.-% Zirkonium	45,5	86,0

\*) Die vollständige Temperung erfolgte 100 Stunden lang bei 1400°C.

Die Ergebnisse für eine Zusammensetzung mit 0,50 Gew.-% Zirkonium lagen nicht vor, sie wurden jedoch durch Extrapolation der graphischen Darstellung der oben angegebenen Ergebnisse ermittelt und liegen bei etwa:

- a) Spezifische Zugfestigkeit: 66,8 N/mm<sup>2</sup>
- b) Prozentuale Verringerung der Querschnittsfläche = 63,0%.

50

55

Tabelle IV

## Zugfestigkeitseigenschaften der Materialien verschiedener Zusammensetzung bei Raumtemperatur

5	Zusammensetzung	ausgezogen <sup>1)</sup>	Spezifische Zugfestigkeit
			vollständig getempert <sup>2)</sup> N/mm <sup>2</sup>
10	0,80 Gew.-% Zirkonium	882	410
	0,50 Gew.-% Zirkonium	714	296
	0,23 Gew.-% Zirkonium	599	227
15	0,05 Gew.-% Zirkonium <sup>4)</sup>	524	182

<sup>4)</sup> Mit der Legierung dieser Zusammensetzung wurden keine Versuche durchgeführt und die angegebenen Werte wurden durch Extrapolation einer Zusammensetzung aus der mit den anderen Ergebnissen aufgestellten spezifischen Zugfestigkeitskurve abgeleitet.

<sup>1)</sup> „ausgezogen“ gibt die Werte nach 97%iger Herabsetzung des Querschnitts in der Kälte auf einen Draht mit einem Durchmesser von 1,016 mm an;

<sup>2)</sup> „vollständig getempert“ gibt an, daß ein Draht mit einem Durchmesser von 1,016 mm 100 Stunden lang bei 1400°C getempert wurde.

Es wurden weitere Versuche durchgeführt mit Legierungen, die verschiedene Gewichtsprozentsätze an Zirkonium enthielten und bei denen das Grundherstellungsverfahren modifiziert wurde. So wurde beispielsweise eine Reihe von Tests mit Platinlegierungen durchgeführt, die 0,3 bzw. 0,6 Gew.-% Zirkonium enthielten.

Dabei ging man entsprechend den weiter oben angegebenen Tests davon aus, daß die Oxidation der gemahlenen Schüppchen-Legierung in flachen Siliciumdioxidschalen, in denen sie einer Wärmebehandlung bis zu 700°C unterworfen wurde, verbessert werden kann unter Anwendung einer Anordnung, die in etwa einem „Wirbelbett“ ähnelt. Demgemäß wurden die Schüppchen auf eine poröse, gesinterte, in ein hochreines Quarzrohr eingeschweißte Siliciumdioxidscheibe gebracht, wobei das ganze innerhalb eines vertikalen Röhrenofens angeordnet wurde, und in das untere Ende des Quarzrohres wurde mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit saubere, trockene Luft eingeleitet. Obwohl bei diesem Verfahren keine wirkliche Fluidisierung (Aufwirbelung) erzielt wird, erhält man einen stark verbesserten Kontakt zwischen der Luft und den Schüppchen.

Die in der Fig. 3 dargestellten Kurven zeigen den Ablauf der Oxidation für die beiden nominell 0,3 bzw. 0,6% Zirkonium enthaltenden Legierungen in dem vertikalen Röhrenofen bei 700°C. Die Kurven unterscheiden zwischen in fester Lösung vorhandenem Zirkonium und in Form von unlöslichem Zirkoniumdioxid vorhandenem Zirkonium. Daraus ist zu ersehen, daß die Oxidation im Falle der Legierung mit 0,3 Gew.-% Zirkonium nach nur 25 Stunden beendet war, während demgegenüber 100 Stunden erforderlich waren, wenn die Schüppchen in flachen Trögen der gleichen Temperatur ausgesetzt worden waren. Nach der Oxidation zeigte die Analyse, daß die in den beiden Legierungen vorhandene Zirkoniummenge 0,24 bzw. 0,59 % betrug.

Die vorstehend beschriebene Oxidationsbehandlung folgte auf die oxidative Entfernung von Polypropylen, das während des Mahlens in einer mit Polypropylen ausgekleideten Kugelmühle in die Schüppchen eingearbeitet worden war, wobei diese Oxidation etwa 2 Stunden dauerte. Es wurde nun gefunden, daß die flüchtigen Produkte der organischen Verunreinigungen während der Oxidationsbehandlung bei 700°C entfernt werden können, wenn diese Stufe in der oben beschriebenen vertikalen Röhrenanordnung durchgeführt wird. Materialien, die auf die angegebene Art und Weise mit und ohne eine getrennte Verflüchtigungsstufe behandelt worden waren, haben entsprechende Eigenschaften gezeigt.

Es wurde auch festgestellt, daß die doppelten Preß- und Sinterzyklen der Preßlinge durch eine einzige, vierstündige Vakuumsinterungsbehandlung bei 1400°C ersetzt werden können, da die Zirkoniumdioxid enthaltenden Schüppchen während der Sinterung sehr wenig Gas freisetzen. In der folgenden Tabelle V sind die Hochtemperaturkriechdehnungseigenschaften (Warmdehnungseigenschaften) von Drähten, die aus Preßlingen mit einer einzigen, vierstündigen Vakuumsinterungsbehandlung bei 1400°C hergestellt worden sind, mit denjenigen eines Materials verglichen, das unter Anwendung der oben beschriebenen Zweistufen-Preß- und -Sintermethode hergestellt wurde.

21 02 980

Tabelle V

Einfluß der Sinterdauer bei 1400° C auf die Kriechdehnungseigenschaften von Drähten, die aus oxidierten Zirkonium-Platin-Legierungsschüppchen mit 0,3 und 0,6% Zirkonium hergestellt wurden.

Legierung	Sinterung	Bruchspannung in N/mm <sup>2</sup> in der Zeit t (Stunden) bei 1400° C	t = 1 10 100 1000			
			10	15	20	25
0,3% Zr/Pt	5 Stunden bei 1400° C Nachpressen - 5 Stunden bei 1400° C	-	46,8	29,3	18,6	30
0,6% Zr/Pt	4 Stunden bei 1400° C	99,9	79,2	63,4	49,6	35
0,6% Zr/Pt	°C Nachpressen - 5 Stunden bei 1400° C	-	58,6	35,8	22,7	40

Die durch diese Abkürzung des Sinterungsverfahrens erzielten deutlichen Verbesserungen gehen aus der vorstehenden Tabelle hervor und das modifizierte Verfahren führt zu einer erhöhten Kalthärtungsgeschwindigkeit während der Kaltdeformation und verbessert die Beständigkeit der Produkte gegen Rekristallisation bei höheren Temperaturen.

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurden in einem vernünftigen Maßstab Tests durchgeführt mit 300 g-Drahtproben, die jeweils aus Platin-Zirkoniumlegierungen mit 0,3 bzw. 0,6 Gew.-% Zirkonium auf die oben beschriebene Art und Weise hergestellt worden waren. Bei der Herstellung dieser Proben war ein Teil des verwendeten Platin rein, während der Rest aus Platinabfällen aus der Herstellung der ersten Proben und aus den früheren Tests bestand. Dadurch entstanden Proben von mit Zirkonium gehärtetem Platin, von denen die eine Hälfte aus reinem Platin und die andere Hälfte aus Platinabfällen hergestellt wurde, um die Möglichkeiten für eine Rezyklierung von Legierungsabfällen beurteilen zu können.

Bei diesen Tests wurde festgestellt, daß während des Schmelzens etwa 7% des Zirkoniumzusatzes aus der Platinlegierung mit 0,3 Gew.-% Zirkonium und etwa 17% des Zirkoniumzusatzes aus der Platinlegierung mit 0,6 Gew.-% Zirkonium verloren gingen. Die beim Schmelzen und Umschmelzen auftretenden Verluste waren praktisch gleich, was anzeigt, daß die Anfangszusammensetzungen der Legierung leicht kontrolliert werden konnten.

Mit Drähten, die aus jeder der 20 300 g-Proben der Flammgespritzten, gemahlenen und oxidierten Schüppchen hergestellt worden waren, wurden in der Luft bei 1400° C Kriechdehnungstests durchgeführt und die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle VI zusammengestellt.

Daraus ist zu ersehen, daß beide Legierungszusammensetzungen ein bemerkenswert gleichförmiges Produkt lieferten, dessen Hochtemperaturfestigkeit von Probe zu Probe nur wenig variierte, wobei die Platinlegierung mit 0,6 Gew.-% Zirkonium klar den besseren Draht lieferte. Diese Tabelle zeigt auch, daß die Eigenschaften von aus umgeschmolzenem Abfall hergestellten Drähten von denjenigen von Drähten, die aus neuem Platin Schwamm hergestellt worden waren, nicht zu unterscheiden waren, was den technischen Wert des Verfahrens beträchtlich erhöht.

Tabelle VI

Spannungsbruch-Eigenschaften von mit Zirkoniumdioxid gehärteten Platindrähten mit einem Durchmesser von 1 mm, die aus Platinlegierungen hergestellt worden waren, die nominell 0,3 und 0,6% Zirkonium enthielten.

Nominelle Zusammensetzung	Nr.	Ansatz (g)	Probe Nr.	Spannungen, die eine 1-, 10- und 100stündige konstante Belastungsdauer bei 1400° C ergaben in N/mm <sup>2</sup>		
				1 Std.	10 Std.	100 Std.
0,3 Gew.-% Zirkonium-Platin	hergestellt aus frischem Metall	1650	A1	57,9	44,1	34,4
			A2	66,8	51,4	39,9
			A3	73,8	53,8	39,9
			A4	64,1	51,0	40,6
			A5	62,0	49,6	39,9
0,3 Gew.-% Zirkonium-Platin	hergestellt aus Abfällen	1650	B1	62,0	48,9	38,6
			B2	71,7	55,1	42,7
			B3	75,8	55,1	33,9
			B4	64,1	47,5	35,8
			B5	71,7	53,8	40,6

## Fortsetzung

5	Nominelle Zusammensetzung	Nr.	Ansatz (g)	Probe Nr.	Spannungen, die eine 1-, 10- und 100stündige konstante Belastungsdauer bei 1400°C ergaben in N/mm <sup>2</sup>		
					1 Std.	10 Std.	100 Std.
10	0,6 Gew.-% Zirkonium-Platin	hergestellt aus frischem Metall	1700	F1	82,0	64,8	51,4
				F2	97,2	68,2	47,5
				F3	80,7	62,7	48,9
				F4	95,1	65,5	44,8
				F5	97,2	71,0	52,4
15	0,6 Gew.-% Zirkonium-Platin	696G hergestellt aus Abfällen	1700	G1	91,0	66,8	48,9
				G2	99,9	74,7	55,1
				G3	99,9	72,3	51,0
				G4	81,3	62,0	49,6
				G5	97,9	69,6	49,6

Zur Untersuchung der Härte während des Temperns bei Temperaturen bis zu 1400°C wurden Versuche durchgeführt, welche den engen Zusammenhang zwischen der getemperten Härte der verschiedenen Drahtproben und den Spannungsbruch-Eigenschaften bei hohen Temperaturen zeigen. Dabei fiel auf, daß in dem Kalt-härte- und Temperverhalten der aus der Platinlegierung mit 0,6 Gew.-% Zirkonium hergestellten Drahtproben eine beträchtlich geringere Variation auftrat als bei den aus der Platinlegierung mit 0,3 Gew.-% Zirkonium hergestellten Drahtproben.

Es wurden auch Versuche zur Herstellung einer dispersionsgehärteten Platinlegierung mit 10% Rhodium durchgeführt, wobei ähnliche Verfahren angewendet wurden, wie sie für die Herstellung der oben beschriebenen, mit Zirkonium gehärteten Platinprodukten angewendet wurden.

Die Zugabe von Rhodium zu der Legierung erfolgte auf die eine oder die andere der beiden Möglichkeiten. Bei dem ersten Verfahren erfolgte die Herstellung durch Argon-Lichtbogenschmelzen einer Zirkonium-Rhodium-Platinlegierung in Form einer festen Lösung, die zu einem Draht ausgezogen, dann auf die oben angegebene Art und Weise flammgespröht, gemahlen und oxidiert wurde.

Das zweite Verfahren bestand darin, zu dem versprühten Zirkonium-Platin-Legierungspulver bei Beginn des Mahlens die erforderliche Menge Rhodiumschwamm zuzugeben. Unabhängig davon, welches der beiden oben genannten Herstellungsverfahren angewendet wurde, wurde festgestellt, daß Legierungsschüppchen nach der Oxidation bei 700°C extrem hart waren und nicht zu Stäben geformt werden konnten, wenn die Schüppchen nicht 30 Minuten lang bei 1100°C getempert wurden.

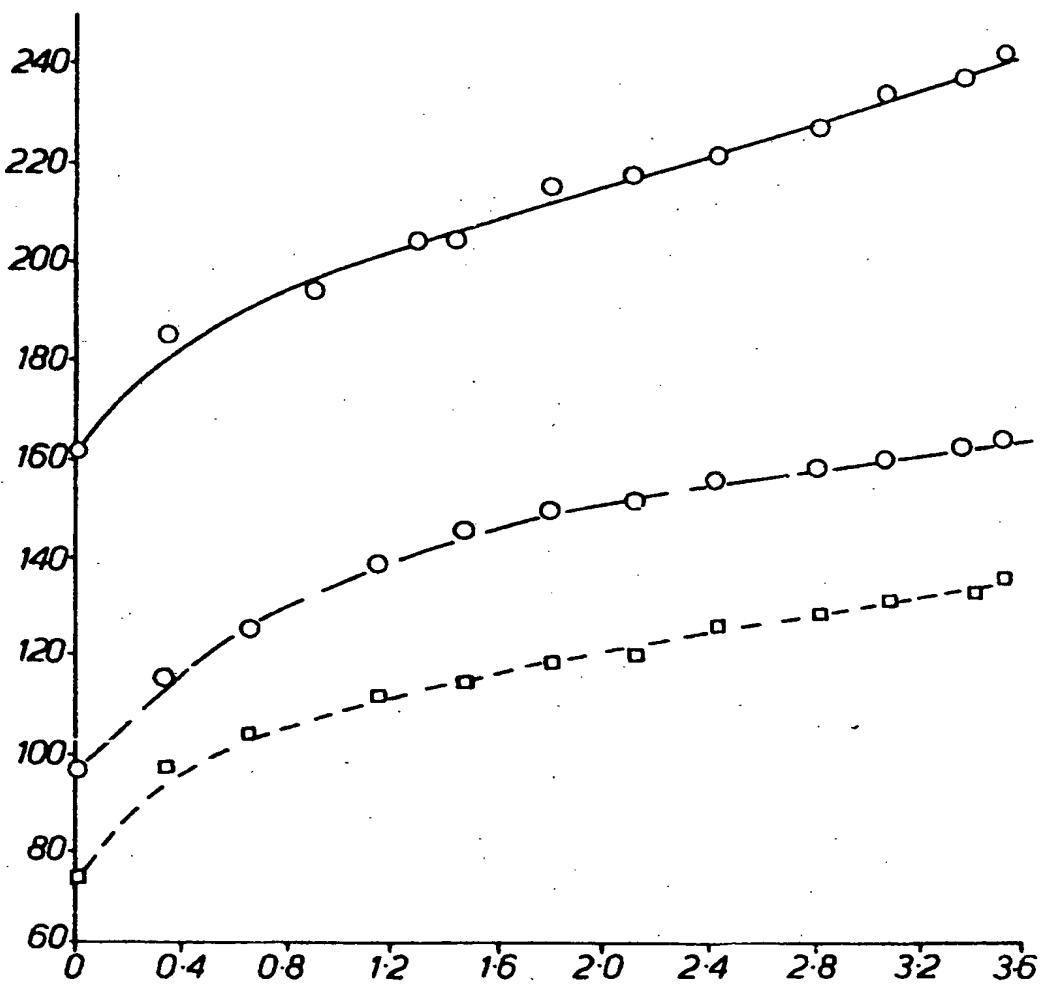
Drei 150 g-Proben des auf diese Weise hergestellten Drahts wurden zur Bestimmung der Spannungsbruch-Werte untersucht und die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Fig. 4 graphisch dargestellt. Die besten Ergebnisse sind mit denjenigen des entsprechenden mit Zirkoniumdioxid gehärteten Platins bei höheren Spannungswerten vergleichbar, bei niedrigeren Spannungen werden sie jedoch schlechter. Es sei darauf hingewiesen, daß im allgemeinen bessere Ergebnisse erhalten wurden, wenn der Rhodiumzusatz in der Mahlstufe anstatt bei der Schmelzstufe erfolgte. Mikrountersuchungen haben gezeigt, daß Drähte, die nach dem zuletzt genannten Verfahren hergestellt wurden, einen größeren Anteil an groben, optisch sichtbaren Partikeln aufweisen.

50 Hierzu 4 Blatt Zeichnungen

55

60

65



$$\epsilon = \ln\left(1 - \frac{L}{L}\right) \quad \text{Fig. 2.}$$

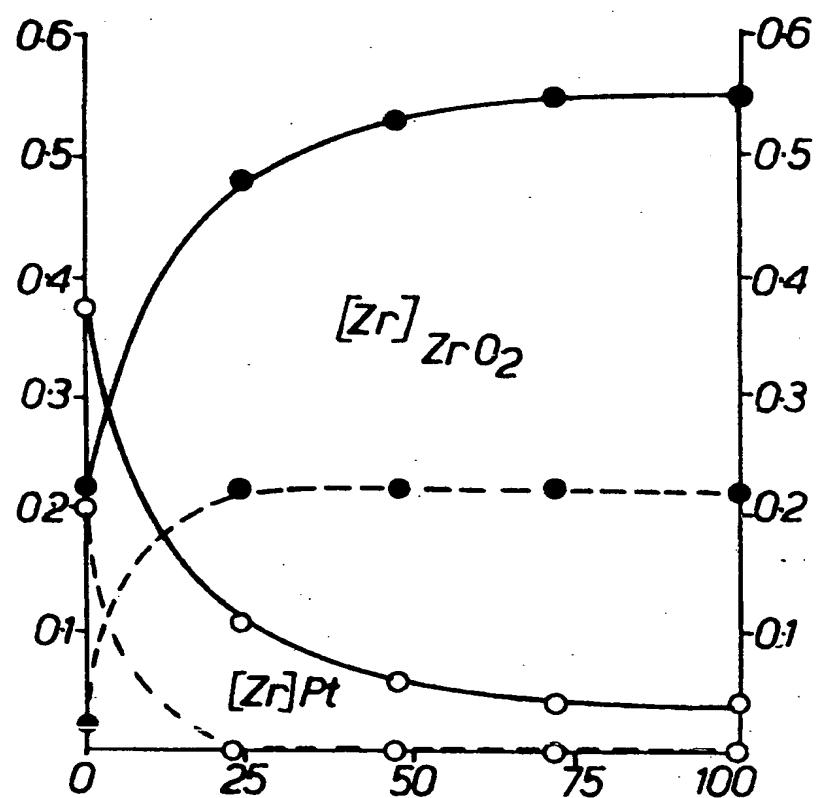


Fig.3.

EN BLATT 4

Nummer: 21 02 980  
Int. Cl. 3: C 22 C 1/04  
Veröffentlichungstag: 5. Juli 1984

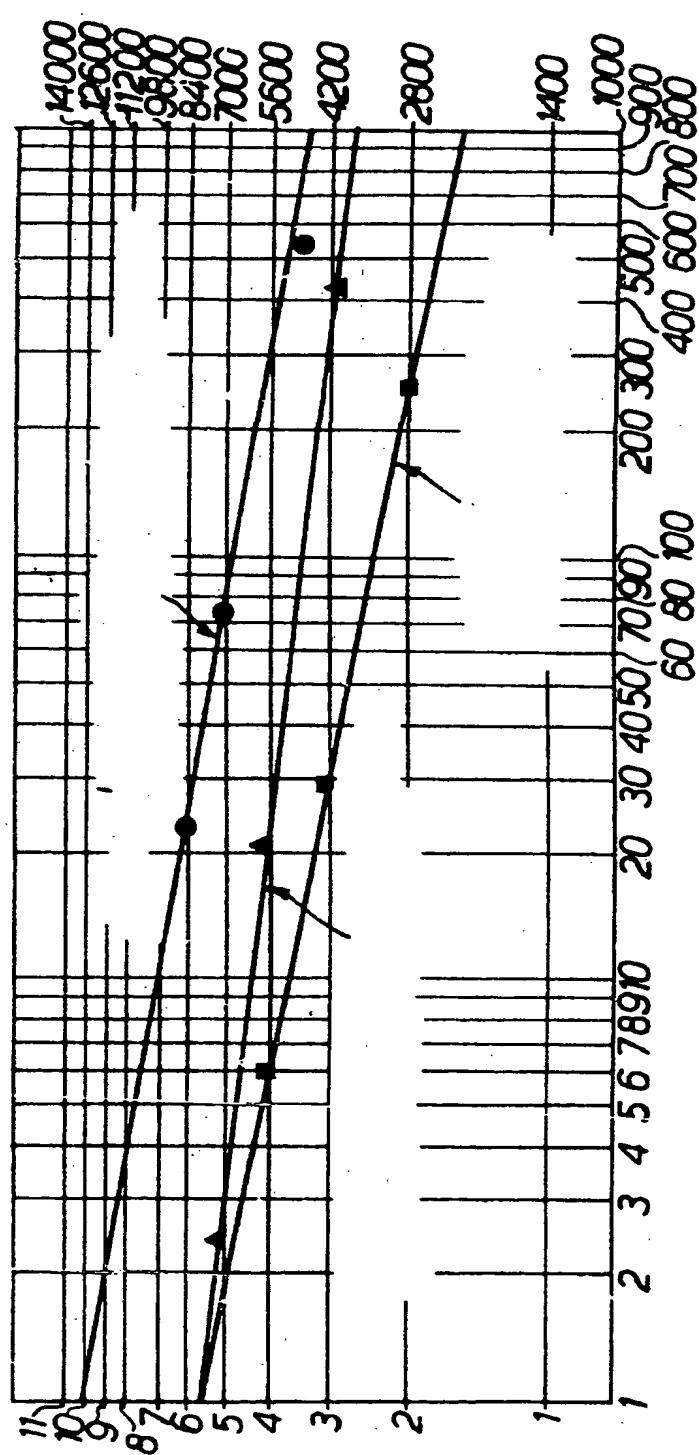


Fig.4.